

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名 「化学的摂動法による大気反応機構解明 - ラジカル測定を中心として - 」

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名 (研究機関名・職名は研究参加期間終了時点)

研究代表者 梶井 克純 (東京都立大学大学院工学研究科 教授)

主たる研究参加者

坂東 博 (大阪府立大学大学院工学研究科 教授)

松見 豊 (名古屋大学太陽地球環境研究所 教授)

加藤 俊吾 (東京都立大学大学院工学研究科 助教授)

廣川 淳 (北大大学院地球環境科学研究科 助教授)

竹中 規訓 (大阪府立大学大学院工学研究科 助教授)

駒崎 雄一 (東京大学先端科学技術研究センター 特任助教授)

藤田 雅之 ((財)レーザー技術総合研究所 主任研究員)

定永 靖宗 (大阪府立大学大学院工学研究科 助手)

松本 淳 (東京都立大学大学院工学研究科 CREST研究員)

金谷 有剛 (地球環境フロンティア研究センター 研究員)

3. 研究内容及び成果

人間活動に伴い多くの反応性化学物質が大気中に放出され、大気中での光化学反応により毒性の高い光化学オキシダント(オゾン)や酸性雨の原因物質である硝酸や硫酸が生成し我々の生活を脅かしている。これらの有害物質の大気中での反応機構を正確に把握することは精密な大気質の将来予測を行う上で最も重要な課題である。とくに対流圏オゾンの増加は着実に進行しており生態系への毒性や地球の温暖化などの問題を生じている。本研究では対流圏のオゾン濃度増加のメカニズムに焦点をあて、大気化学反応の中心的役割を担っていると考えられている反応性微量ガスの総合的な観測および OH ラジカルの大気寿命測定を通して大気反応機構解明を目指した。

(1) オゾン前駆体物質の測定と濃度特性

前駆物質ではCOと共にVOCが重要となる。VOCは化石燃料の蒸発や燃焼による人間活動起源に加えて、イソプレンやテルペン類に代表される植物起源のものもある。また、大気中で二次的に生成してくる酸素を含む化合物(OVOC)もあり、これらを系統的に定量するためにガスクロマトグラフ分析法と陽子移動反応型質量分析法を用い、約 60 種類の化学種が測定できるシステムを構築した。人為起源汚染物質の影響に加えてシベリアの森林火災が大気質へ与える影響を調べるため人工衛星データの解析を行った。その結果火災によるNO_x(NO, NO₂)やCOの排出量は化石燃料燃焼と同程度でありアジアの大気質に対し大きな影響を与えていることが判明した。ユーラシア大陸から排出された汚染物質の太平洋への輸送と海洋大気酸化能の評価を行うことを目的として船舶による観測も実施した。冬季における大陸からの輸送過程では汚染物質の濃度を支配しているのはバックグランドとの混合過程であり、大気濃度は汚染地域からの輸送時間と明確な相関があることが明らかとなった。陸生植物の影響の無い純粋な海洋大気酸化能を調べたところ生物起源のVOCの影響があり硫化ジメチル(DMS)の酸化過程に影響があることが明らかとなった。

(2) 窒素酸化物の化学的変質過程

大気中NO_xの濃度変換過程を精密に調べるため、レーザー誘起蛍光(LIF)法によるNO₂濃度測定装置の開発を行い、1 分間の積算で 2 pptvまで測定できる世界最高水準の装置を開発した。またNOを酸化する総過酸化ラジカル濃度([HO₂]+S[RO₂])の超高精度測定装置も開発した。化学増幅法とLIF法を駆使したユニークな原理を用い1 分間の積算で 2 pptvまで測定できる装置を開発した。これらの装置を用い都市大気においてO₃-RO₂-NO_xの光定常状態について検討した結果、NOの酸化過程として新たなXOの存在やNO₂の発生源の必要性が示唆され、オゾン生成速度に大きな影響を与える可能性があることが明らかとなった。夜間のNO₃ラジカルおよびN₂O₅が測定で

きる装置を新たに開発した。LIF法を用いNO₃ラジカルを測定するもので、N₂O₅を測定する場合は大気を熱分解セルに通しN₂O₅を分解しそれにより生成したNO₃を測定することでN₂O₅の大気濃度が測定できるものであり、1分間の積算で6 pptvまで測定できる装置を開発した。東アジアで初めてN₂O₅の測定が行われ、モデル計算の結果エアロゾルによるN₂O₅の消失過程が示され、東京の典型的なエアロゾル表面密度を用いてNO_xの消失過程について見積もると日中にNO₂+OHで硝酸となる過程とほぼ同程度の寄与がN₂O₅経由で起こっていることが初めて明らかとなり、NO_xの大気寿命が従来の見積もりより大幅に短くなる可能性が指摘された。

(3) 化学摂動法による大気酸化過程

OHラジカルの大気濃度は生成過程と消失過程のバランスにより規定されている。本研究では大気中のOHラジカルの大気寿命を測定することでOHラジカル消失過程を独立に議論できる手法(化学摂動法)について提案した。具体的には大気中に紫外パルスレーザーを照射し能動的にOHラジカルを生成させる。パルス的に生成したOHラジカルは種々の大気化学成分と反応しながら減衰していくので、その減衰を実時間で捕捉することでOHラジカルの大気寿命を測定するというものである。このようなレーザーフラッシュ・ポンプ・プローブ法によるOHラジカル寿命測定装置の開発に成功し東京都立大学周辺大気の観測を行った。70種類におよぶ化学物質の同時測定から計算によるOH寿命と実測の比較を行ったところ、冬季は両者が一致するものの夏季および春季には3~5割ほど実測が短くなり未知なるOHの反応相手の存在が示唆された。計算との不一致とさまざまな化学物質の相関プロファイル分析から大気中で二次的に生成してくるOVOCと良い相関があることが判明し、未知なるOHラジカル反応相手としてこれらの化合物の可能性が指摘された。OHラジカルの大気寿命測定から導かれるオキシダントポテンシャル(1個のOHラジカル分子から生み出し得る積算過酸化ラジカル量)を定義し大気質の良い診断の指標となることが示された。東京郊外に位置する東京都立大学において1年間にわたるOH寿命およびその他の化学物質の総合観測からオキシダントポテンシャルを調べ、未知なるOHの反応相手を考慮するとオゾンの生成量は数倍大きくなることを示した。また、週末効果(週末にオキシダントが増加する現象)について検討した結果、オキシダントポテンシャルを用いて合理的に説明できることを示した。

4. 事後評価結果

4-1. 外部発表、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況

本研究は対流圏大気、とりわけ都市大気中のオゾン濃度変動のメカニズム解明を目指し、大気化学反応の中心的役割を担っている反応性微量ガスの高精度濃度測定装置の開発に加えて、化学摂動法によるOHラジカルの大気中の寿命を測定することにより生成・消滅過程を一義的に決定できる装置も開発した。

(1)大気中の揮発性有機物、NO_x、HO_xなど各種微量光化学反応成分を系統的に迅速かつ高感度で検出し、それらの濃度を高精度で測定する装置・技術を開発・改善した。これらのなかには本研究で初めて分析が可能となったN₂O₅、NO₃なども含まれている。

(2)本研究により、O₃とOHラジカル生成・消滅に關与するNO_x、HO_x、O₃を始め50種以上のVOCの測定を行い、O₃とHOの生成・消滅反応をモデル化した。ポンプ・プローブ法によるOHラジカル寿命測定を世界で初めて行った。

(3)OHラジカルを人為的に作り、その寿命を測定することによって大気中の反応性微量成分を推定するという「化学的摂動法」がある範囲で有効であることを示した。化学的摂動法によるOHラジカル寿命測定やN₂O₅-NO₃系の測定法の開発などによって大気中の昼夜におけるオキシダントの挙動の研究では世界のトップレベルにある。

(4)大気中でOHラジカルがその寿命中に作り得るオキシダント量をオキシダント・ポテンシャルとして定義し、その測定法を示した。それは大気の性質を示す尺度として重要な意味をもつ。

(5)当初の研究計画と対比すると、大気質の改善や大気汚染発生予報のような社会的貢献については目的を達していないが、オキシダント関与物質の精密分析装置の開発によって、NO_xの都市大気の昼夜における光化学反応の果たす役割など、今まで知られなかった光化学反応の複雑な姿が見えてきた意義は大きい。安易な大気汚染予測や大気質改善策に走らないで光化学反応の基礎的研究に集中したことを評価する。

(6)前半3年間の研究発表は他グループとの協力による野外観測が主であるが、後半2年に本研究の主要部の発表がなされており、今後も本研究成果の発表が継続するであろう。

4 - 2 . 成果の戦略目標・科学技術への貢献

本研究で開発された大気微量成分分析システムは高感度であり数秒以内で分析を終えることができるので、時間的変動の激しい都市大気中のオキシダント反応を精密に追跡することが可能となる。このような手法は今後大気中の光化学反応の研究の主流となるであろう。

光化学オゾン発生濃度推定装置、大気中二酸化窒素濃度測定装置など5件の特許を取得又は出願している。

4 - 3 . その他の特記事項（受賞歴など）

特になし。